

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-307975

(43)Date of publication of application : 19.11.1993

(51)Int.Cl. H01M 10/40

H01B 1/06

H01M 6/18

(21)Application number : 04-134389

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1992

(72)Inventor : OKA OSAMU

(54) POLYMER SOLID ELECTROLYTIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To lower the resistance against ion transfer in the interface of an electrode and a solid electrolytic material by impregnating a polymer with polyalkylene oxide having a carboxyl group, ion conductive polymer, and an ionic compound.

CONSTITUTION: The molecular weight of polyalkylene oxide is preferably 350 or more and the amount of carboxyl group is preferably 1×10^{-6} mole or more per 1g of the total amount of polymer compound components. The ion conductive polymer compound contains at least one kind of polyether type, poly(vinyl pyrrolidone) type, poly(vinyl pyridine) type, poly-phosphazene compounds or polymer compounds having polyether structure in a side chain or a part of a main chain. These compounds are dissolved in and mixed with water or an organic solvent in a desired ratio and a polymer solid electrolytic material in a desired shape is obtained by applying and casting the resulting solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3234277

[Date of registration] 21.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-307975

(43)公開日 平成 5 年(1993)11月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40		B		
H 0 1 B 1/06		A 7244-5G		
H 0 1 M 6/18		E		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-134389

(22)出願日 平成 4 年(1992) 4 月28日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋 1 丁目 5 番15号

(72)発明者 岡 修

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社
巴川製紙所技術研究所内

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質

(57)【要約】

【目的】 電極と固体電解質の界面におけるイオン移動に対する抵抗が小さい高分子固体電解質を提供する。

【構成】 カルボキシル基を有するポリアルキレンオキシドとイオン伝導性高分子およびイオン化合物を含有させた高分子固体電解質であって、カルボキシル基が高分子固体電解質を構成する全高分子化合物成分 1 g に対して 1×10^{-6} モル以上を含有している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を有するポリアルキレンオキシド、イオン伝導性高分子化合物およびイオン化合物を含有することを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項2】 ポリアルキレンオキシドに含有されるカルボキシル基の量は高分子固体電解質を構成する全高分子化合物成分1gに対し 1×10^{-6} モル以上であることを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 ポリアルキレンオキシドの分子量が350以上であることを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 イオン伝導性高分子化合物がポリエーテル系化合物、ポリビニルピロリドン系化合物、ポリビニルピリジン系化合物、ポリホスファゼン系化合物または側鎖もしくは主鎖の一部にポリエーテル構造を持つ高分子化合物の何れか少なくとも1種類を含有することを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一次電池、二次電池、エレクトロクロミック表示素子等の電解質として利用されるイオン伝導性高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】一次電池、二次電池、エレクトロクロミック表示素子等の電気化学デバイス用のイオン伝導性高分子固体電解質として、従来から様々な高分子化合物と塩の組み合わせが検討されている。例えば、ポリエチレンオキシド系化合物、ポリビニルピロリドン系化合物、ポリビニルピリジン系化合物、ポリホスファゼン系化合物または側鎖もしくは主鎖の一部にポリエーテル構造を持つ高分子化合物等にリチウムやナトリウム等のアルカリ金属塩を添加した系が、その代表的なものである。このようなイオン伝導性高分子固体電解質は各種電極（金属リチウム、リチウム合金、グラファイト、導電性高分子等）と組み合わせることによって全固体型の一次電池、二次電池、エレクトロクロミック表示素子等の電気化学デバイスを構成することが可能であり、中でも電気化学的にドーブ・脱ドーブあるいは酸化・還元が可能である導電性高分子化合物を電極物質として、高分子固体電解質と組み合わせた全固体型の二次電池や表示素子に関する研究が数多くなされている。

【0003】しかしながら、二次電池や表示素子を全固体型で構成した場合、電極物質と高分子固体電解質層の界面におけるイオン移動に対する抵抗が大きいこと、さらにそのイオン移動に対する抵抗が大きいために生ずる電極物質と高分子固体電解質層間の剥離や電極物質の劣化が大きな問題となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】本発明は、従来の技術における上記のような問題を解決することを目的とす

るものである。即ち、本発明の目的は、電極と高分子固体電解質層の界面におけるイオン移動に対する抵抗が大きいために生ずる電極と高分子固体電解質層間の剥離や電極の劣化の少ない高分子固体電解質を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、少なくとも一種のイオン化合物を高分子材料に溶解させた固溶体により構成されたイオン伝導性高分子材料にカルボキシル基を有するポリアルキレンオキシドを含有させることにより、電極と高分子固体電解質層の界面におけるイオン移動に対する抵抗が小さく、かつ電極と高分子固体電解質層間の剥離や電極の劣化の少ない高分子固体電解質が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の高分子固体電解質は、カルボキシル基を有するポリアルキレンオキシド、イオン伝導性高分子化合物およびイオン化合物を含有してなることを特徴とし、前記ポリアルキレンオキシドの分子量が350以上であり、更に、カルボキシル基の量が、全高分子化合物成分1gに対し 1×10^{-6} モル以上であることが好ましい。分子量が350に満たないと、ポリアルキレンオキシドが液状ないし流動性を有するため、高分子固体電解質としては好ましくなく、また、カルボキシル基の含有量が、全高分子化合物成分1gに対して 1×10^{-6} モルに満たない場合は、電極と高分子固体電解質層の界面におけるイオン移動に対する抵抗が大きくなるので好ましくない。また、前記カルボキシル基を有するポリアルキレンオキシド以外的高分子化合物がポリエーテル系化合物、ポリビニルピロリドン系化合物、ポリビニルピリジン系化合物、ポリホスファゼン系化合物または側鎖もしくは主鎖の一部にポリエーテル構造を持つ高分子化合物の何れか少なくとも1種類を含有することを特徴とする。

【0007】本発明で用いられる、イオン伝導性高分子化合物としては、ポリエーテル系化合物、ポリビニルピロリドン系化合物、ポリビニルピリジン系化合物、ポリホスファゼン系化合物または側鎖もしくは主鎖の一部にポリエーテル構造を持つ高分子化合物等、カルボキシル基を有するポリアルキレンオキシドと良く相溶する高分子化合物であって、イオン伝導性を有してさえいれば特に限定されるものではない。

【0008】本発明で用いられる前記イオン伝導性高分子化合物についてさらに詳述すると、ポリエーテル系化合物は、分子鎖中にエーテル結合を有するオリゴマー乃至ポリマーであって、置換または無置換の三員環以上の環状エーテルからなる群より選択された環状エーテル1種類以上を開環重合させて得られる単独重合体乃至多元共重合体であり、この時の置換基としては、炭素数1～4のアルキル基またはアルケニル基が適用される。この

様な例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、3-メチルオキセタン/エチレンオキシド共重合体、ジオキソラン/エチレンオキシド共重合体、3-メチルテトラヒドロフラン/エチレンオキシド共重合体等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0009】ポリビニルピロリドン系化合物は、N-ビニル-2-ピロリドンまたはその置換体の重合体、或いはそれらの共重合体乃至その他のビニル系モノマー或いはブタジエン系モノマーとの共重合体であり、例えば、ポリビニルピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン/アクリロニトリル共重合体、N-ビニル-2-ピロリドン/アクリロニトリル/ブタジエンブロック共重合体等が挙げられる。

【0010】ポリビニルピリジン系化合物は、ビニルピリジンまたはその置換体の重合体、或いはそれらの共重合体乃至その他のビニル系モノマー或いはブタジエン系モノマーとの共重合体であり、代表的な例としては、ポリビニルピリジン、ビニルピリジン/アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。

【0011】ポリホスファゼン系化合物は、 $-N=P(R)_2$ の構造を繰り返し単位とする直鎖状の重合体であって、Rとしてはアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、ポリエーテル構造を有する基等が適用できる。

【0012】その他、主鎖乃至側鎖中にポリエーテル構造を有する化合物として環状エーテルとビニル系モノマーの共重合体やポリエーテルグリコールや多価のポリエーテル系アルコール等を成分の1つとして有するポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタン等が挙げられる。或いは、 $-SiR^1R^2-O-$ の構造を繰り返し単位とする重合体であって、 R^1 および R^2 としてアルキル基、アリール基、ポリエーテル構造を有する基などが使用可能である。

【0013】本発明で用いられるカルボキシル基を有するポリアルキレンオキシドとしては、主鎖がアルキレンオキシドでその末端乃至側鎖にカルボキシル基を有するものが使用できる。或いは、ポリエーテルグリコールと過剰のジカルボン酸とを反応させてエステル化して得られる両末端にカルボキシル基を有するアルキレンオキシドポリエステルも使用可能である。ここで用いられるカルボキシル基を有するポリアルキレンオキシドは、350以上の分子量を有することが好ましい。これ以上分子量が低いと、カルボキシル基を有するポリアルキレンオキシドが液体乃至は流動性を有するため、固体電解質として利用するには好ましくない。

【0014】この様な、カルボキシル基を有するポリアルキレンオキシドの主鎖を構成するアルキレンオキシドの構造としては、メチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシド、テト

ラメチレンオキシド、ペンタメチレンオキシド等が可能であり、これら単独或いは2種類以上の構造が共存しているものも適用できる。また、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレンなどの分岐鎖があっても、さらに、これらの分岐鎖の末端あるいは主鎖の末端に、カルボキシル基が存在していても本発明に適用できる。

【0015】本発明の高分子固体電解質は、固体電解質を構成する高分子化合物1gに対し、カルボキシル基を 1×10^{-6} モル以上含有するのが好ましく、この様な本発明に用いられるポリアルキレンオキシドの具体例を挙げれば、川研ファインケミカル社製の商品名PEO酸#400、PEO酸#1000、PEO酸#4000、(それぞれ分子量約400、1000、4000、両末端カルボン酸タイプ)、或いはそれ等の片末端をエステル化したもの等がある。

【0016】本発明でいうイオン伝導性高分子を構成するイオン化合物としては、元素の期間律表のIa、Ib族或いはIIa、IIb族に属する金属イオンの塩が使用可能である。前記金属イオンの対陰イオンとしてはハロゲンイオン、ハロゲンの酸化物イオン、酸素を除くVIb族の酸化物イオンまたはハロゲン化物イオン、Vb族の酸化物イオンまたはハロゲン化物イオン、IVb族の酸化物イオン、IIIb族の酸化物イオンまたはハロゲン化物イオン、有機物の陰イオン等が挙げられる。また、明礬の様な1価の陽イオンを含む複塩も使用可能である。具体的には、例えばLiCl、LiBr、LiClO₄、NaClO₄、Mg(ClO₄)₂、Ba(ClO₄)₂、LiPF₆、NaPF₆、LiAsF₆、NaAsF₆、LiNO₃、NaNO₃、Na₂SO₄、Na₃PO₄、LiBF₄、NaBF₄、LiAlCl₄、LiCF₃SO₃、NaCF₃SO₃、NaC₆H₅SO₃、AlNa(SO₄)₂・12H₂O等が挙げられる。

【0017】本発明の高分子固体電解質の製造方法は、イオン伝導性高分子化合物及びカルボキシル基を有するポリアルキレンオキシド及びイオン化合物を、水或いは有機溶媒に所望の割合で溶解して混合すればよく、こうして得られた混合溶液を塗工・キャストして所望の形状の本発明の高分子固体電解質を得ることが可能である。

【0018】本発明の高分子固体電解質は、例えば図1に示すように高分子固体電解質層(1)の片面に陽極(2)、他の片面に陰極(3)、そしてそれぞれの電極の上に集電板(4)を設けた構成で一次電池や二次電池の構成材料として、或いは、図2に示すように導電性基板(3)上に高分子固体電解質層(1)、エレクトロクロミック層(2)、導電性基板(3)を設けた構成でエレクトロクロミック素子の構成材料として、使用することによって電極間のイオンの移動に対する抵抗を小さくし、更に電極との親和性を向上させ、電極と高分子固体電解質層間の剥離や電極の劣化が起こりにくい優れた一

次電池、二次電池やエレクトロクロミック素子を構成することが可能である。なお、図に示した一次電池、二次電池やエレクトロクロミック素子の構成は、電極や集電板の種類によっては若干異なるものもあるが、本発明の高分子固体電解質をイオン伝導体として使用する限りにおいて、その構成は特に限定されるものではない。

【0019】一般に電池を構成した場合、陰極は、放電時に酸化反応が起こる電極である。この場合、該電極つまり陰極には、好ましくはリチウムまたはリチウム合金、特にアルミニウムとの合金を単独で、或いは粉末状の前記リチウム合金等と本発明の高分子固体電解質及び、必要に応じて少量のカーボンブラックを含有した凝集体の形で適用することができる。また、ポリバラフェニレン、ポリピリジン、ポリアセチレン等のn型ドーブの可能な導電性高分子化合物も前記電極として使用することができる。

【0020】一方陽極は、二酸化チタン、二酸化マンガ、二酸化モリブデン等の金属の酸化物やカルコゲニド、カーボンブラックやグラファイト、ポリアセン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリフラン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセチレン、ポリバラフェニレン等のp型ドーブの可能な導電性高分子化合物等が使用可能である。この場合も、これらは単独、或いは粉末状のそれ等と本発明の高分子固体電解質及び、必要に応じて少量のカーボンブラックを含有した凝集体等の形で用いることができる。

【0021】エレクトロクロミック素子の場合、電極にはエレクトロクロミック層を設けたITOガラスやネサガラス、或いはITO蒸着PETフィルム等の透明電極が用いられる。また、透過型の表示素子として使用するのでなければ、一方の電極は透明でなくても構わない。また、エレクトロクロミック層の構成材料としては、ピオローゲンやスチリル類似化合物、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリフラン、ポリアニリン等の導電性高分子化合物が使用できる。この材料もまた、単独或いは高分子固体電解質と混合して使用することができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例1

エチレンオキシド-メチルグリシジルエーテル共重合体(モル比3:2)とPEO酸#1000を8:2(重量比)で混合し、過塩素酸リチウムを酸素/リチウム=7になるように溶解し、本発明の高分子固体電解質を作成した。次に、陽極として二酸化チタン:アセチレンブラック=85:15(重量分率)の凝集体を、陰極としてリチウム-アルミニウム合金:アセチレンブラック=85:15(重量分率)の凝集体を、集電体としてステンレス鋼をそれぞれ用い、前記した本発明の高分子電解質を用いて二次電池を構成した。

【0023】実施例2

ポリエチレンオキシド(分子量30000)とPEO酸#1000を7:3(重量比)で混合し、過塩素酸リチウムを酸素/リチウム=7になるように溶解し、本発明の高分子固体電解質を作成した。次に、陽極にポリエチレンオキシド:二酸化マンガ:アセチレンブラック=10:80:10(重量分率)の複合電極、陰極にリチウムシートを用い、前記本発明の高分子固体電解質を用いて二次電池を構成した。

【0024】実施例3

エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体(モル比2:1)とPEO酸#1000を7:1(重量比)で混合し、過塩素酸リチウムを酸素/リチウム=6になるように溶解し、本発明の高分子固体電解質を作成した。次に、陽極にポリアニリン(数平均分子量6000)を、陰極にリチウムシートを用い、前記本発明の高分子固体電解質を用いて二次電池を構成した。

【0025】比較例1

実施例1において本発明の高分子固体電解質の構成材料から、PEO酸#1000を除いた以外は同様に操作して、比較用の固体電解質を作成した。得られた比較用の固体電解質を使用して二次電池を構成した。

【0026】比較例2

実施例2において、本発明の高分子固体電解質の構成材料からPEO酸#1000を除いた以外は同様に操作して比較用の固体電解質を作成した。得られた比較用の固体電解質を使用して二次電池を構成した。

【0027】比較例3

実施例3において、本発明の高分子固体電解質の構成材料からPEO酸#1000を除いた以外は、同様に操作して比較用の固体電解質を作成した。得られた比較用の固体電解質を使用して二次電池を構成した。

【0028】実施例1~3及び比較例1~3で作製した二次電池について、一定電流で放電させたときの放電時間と電池の端子間の電位差の変化を求め、その結果を図3に示した。図から、本発明の高分子固体電解質を用いた二次電池の方が放電時間が長いことがわかる。更に、これらの二次電池について同一条件下で充放電サイクルを実施したところ、サイクルの増加にともなう放電時間の減少は、比較例の方が速いことが観察された(図4)。また比較例3では電極が剥離した。

【0029】実施例4

エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体(モル比1:1)とPEO酸#1000を7:1(重量比)で混合し、過塩素酸リチウムを酸素/リチウム=6になるように溶解し、本発明の高分子固体電解質を作成した。次に、無水塩化鉄で重合したポリ(3-オクチルチオフエン)をITOガラス上にキャスト製膜してエレクトロクロミック層を含んだ電極を作成し、前記本発明の高分子固体電解質を用いて図2の様なエレクトロクロミック素

子を構成した。

【0030】実施例5

ポリエチレンオキシド（分子量6000）とPEO酸#4000を7：2（重量比）で混合し、過塩素酸リチウムを酸素／リチウム＝5になるように溶解し、本発明の高分子固体電解質を作成した。次に過硫酸アンモニウムで重合したポリアニリンとポリエチレンオキシド（分子量6000）とを1：1で混合して得たエレクトロクロミック層をITOガラス上に設けて電極とし、前記本発明の高分子固体電解質を用いて図2に示すようなエレクトロクロミック素子を構成した。

【0031】比較例4

実施例4において本発明の高分子固体電解質の構成材料から、PEO酸#1000を除いた以外は同様に操作して比較用の固体電解質を作成した。得られた比較用の固体電解質を用いてエレクトロクロミック素子を構成した。

【0032】比較例5

実施例5において、本発明の高分子固体電解質の構成材料からPEO酸#4000を除いた以外は同様に操作して比較用の固体電解質を作成した。得られた比較用の固体電解質を用いてエレクトロクロミック素子を構成した。

【0033】実施例4～5及び比較例4～5で作製したエレクトロクロミック素子に+2～-2Vの電位をかけて発色-消色サイクルを繰り返した。実施例4と比較例4について求めた消色時及び発色時における450nmの吸光度を図5に示した。また実施例5と比較例5の消色時及び発色時における620nmの吸光度を図6に示した。図から本発明の高分子固体電解質を用いた素子の*30

*方が繰り返し特性が優れていることが確認できた。

【0034】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質は、電極と固体電解質層の界面におけるイオン移動に対する抵抗が小さく、電極と高分子固体電解質層間の剥離や電極の劣化が少なく、全固体型素子・デバイスに非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】二次電池の構成を示す図。1 高分子固体電解質層、2 電極（陽極）、3 電極（陰極）、4 集電板

【図2】エレクトロクロミック素子の構成を示す図。1 高分子固体電解質層、2 エレクトロクロミック層、3 導電層、4 電極

【図3】本発明の高分子固体電解質を用いた二次電池（実施例1、2、3）と比較例1～3における放電時間と端子間の電位差を示す図。

【図4】本発明の高分子固体電解質を用いた二次電池（実施例1、2、3）と比較例1～3における充放電サイクル数と放電時間を示す図。

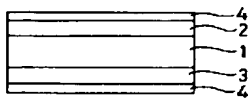
【図5】本発明の高分子固体電解質を用いたエレクトロクロミック素子（実施例4）と比較例4における発色-消色サイクルの発色時及び消色時の吸光度（450nm）を示す図。

a：発色時 b：消色時

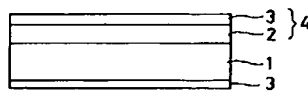
【図6】本発明の高分子固体電解質を用いたエレクトロクロミック素子（実施例5）と比較例5における発色-消色サイクルの発色時及び消色時の吸光度（620nm）を示す図

a：発色時 b：消色時

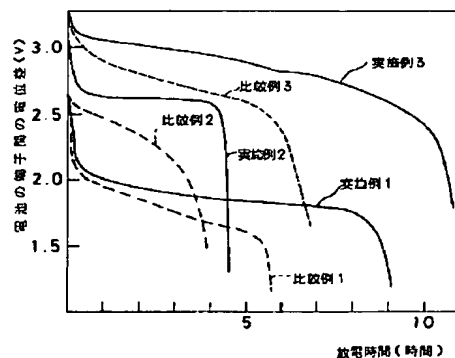
【図1】



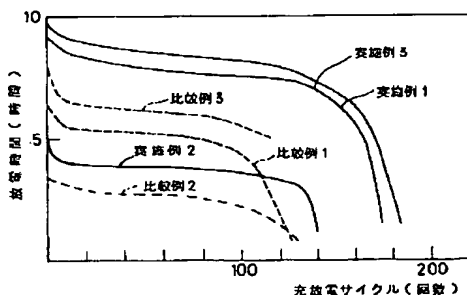
【図2】



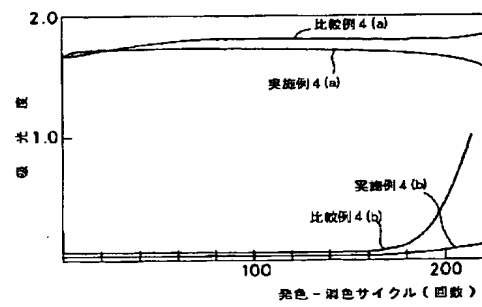
【図3】



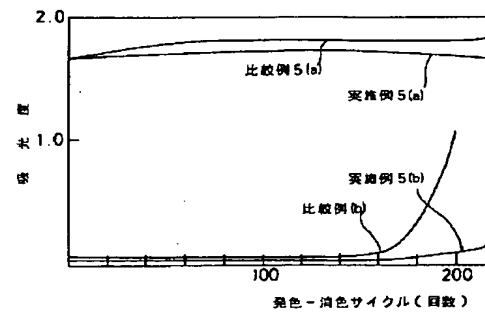
【図4】



【図5】



【図6】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)11月30日

【公開番号】特開平5-307975

【公開日】平成5年(1993)11月19日

【年通号数】公開特許公報5-3080

【出願番号】特願平4-134389

【国際特許分類第6版】

H01M 10/40

H01B 1/06

H01M 6/18

【F I】

H01M 10/40 B

H01B 1/06 A

H01M 6/18 E

【手続補正書】

【提出日】平成10年12月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明でいうイオン伝導性高分子を構成するイオン化合物としては、元素の周期律表のIa、Ib族或いはIIa、IIb族に属する金属イオンの塩が使用可能である。前記金属イオンの対陰イオンとしてはハロゲンイオン、ハロゲンの酸化物イオン、酸素を除くVIb族の酸化物イオンまたはハロゲン化物イオン、Vb族の酸化物イオンまたはハロゲン化物イオン、IVb族の酸化物イオン、IIIb族の酸化物イオンまたはハロゲン化物イオン、有機物の陰イオン等が挙げられる。また、明細の*

*様な1価の陽イオンを含む複塩も使用可能である。具体的には、例えばLiCl、LiBr、LiClO₄、NaClO₄、Mg(ClO₄)₂、Ba(ClO₄)₂、LiPF₆、NaPF₆、LiAsF₆、NaAsF₆、LiNO₃、NaNO₃、Na₂SO₄、Na₃PO₄、LiBF₄、NaBF₄、LiAlCl₄、LiCF₃SO₃、NaCF₃SO₃、NaC₆H₄SO₃、AlNa(SO₄)₂・12H₂O等が挙げられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】

